





## Stable aqueous epoxy resin dispersion, process for the preparation thereof and use thereof

**Patent number:** DE3643751  
**Publication date:** 1988-06-23  
**Inventor:** BECKER WILHELM DR [DE]; GODAU CLAUS [DE]  
**Applicant:** HOECHST AG [DE]  
**Classification:**  
- **international:** C08G59/02; C08G59/04; C08G59/06; C08G59/08;  
C08L63/00; C09D3/58  
- **european:** C08G59/04; C08G59/40  
**Application number:** DE19863643751 19861220  
**Priority number(s):** DE19863643751 19861220

**Also published as:**

 EP0272595 (A2)  
 US4886845 (A1)  
 EP0272595 (A3)  
 EP0272595 (B1)

Abstract not available for DE3643751

Abstract of corresponding document: **US4886845**

The invention relates to stable epoxy resin dispersions and also a process for the preparation thereof and the use thereof, in particular for coatings. The epoxy resin dispersions which are remarkable, in particular, for good storage stability with a low content of organic solvents at the same time and yield coatings with good surface properties, contain, in addition to water, optionally small quantities of organic solvents and also optionally usual additives, epoxy resin hardeners and the like, as an essential constituent a condensation product of (a) 50 to 80% by weight of an epoxy compound containing at least two epoxy groups per molecule and having an epoxy equivalent of 100 to 2,000, (b) 35 to 17% by weight of an aromatic polyol and (c) 15 to 3% by weight of a condensation product of an aliphatic polyol with a molecular weight (Mw) of 200 to 20,000 and an epoxy compound containing at least two epoxy groups per molecule and having an epoxy equivalent of 100 to 2,000, the equivalent ratio of the OH groups to the epoxy groups being 1:0.85 to 1:3.5 and the epoxy equivalent of said condensation product being between 200 and at least 50,000.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 36 43 751.4  
22 Anmeldetag: 20. 12. 86  
43 Offenlegungstag: 23. 6. 88

C 08 G 59/04  
C 08 G 59/06  
C 08 G 59/08  
C 08 L 63/00  
C 09 D 3/58

Behördeneigentum

DE 3643751 A1

71 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

72 Erfinder:  
Becker, Wilhelm, Dr., 2000 Hamburg, DE; Godau,  
Claus, 6229 Kiedrich, DE

64 Stabile wäßrige Epoxidharz-Dispersionen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft stabile Epoxidharz-Dispersionen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung, insbesondere für Beschichtungen.

Die Epoxidharz-Dispersionen, die sich vor allem durch gute Lagerstabilität bei gleichzeitig geringerem Gehalt an organischen Lösungsmitteln auszeichnen und Überzüge mit guten Oberflächeneigenschaften ergeben, enthalten neben Wasser, gegebenenfalls geringen Mengen organischer Lösungsmittel sowie gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen, Epoxidharzhärtern u. dgl. als wesentlichen Bestandteil ein Kondensationsprodukt aus

- a) 50 bis 80 Gew.-% einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000,
- b) 35 bis 17 Gew.-% eines aromatischen Polyols und
- c) 15 bis 3 Gew.-% eines Kondensationsproduktes aus einem aliphatischen Polyol mit einem Molekulargewicht (Mw) von 200 bis 20000 und einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000, wobei das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen zu den Epoxidgruppen 1 : 0,85 bis 1 : 1,5 beträgt und das Epoxidäquivalentgewicht dieses Kondensationsproduktes bei mindestens 50000 liegt.

DE 3643751 A1

1. Wäßrige Dispersionen auf Basis eines selbstemulgierenden Epoxidharzes A), wobei die Dispersion neben Wasser B), gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, organischer Lösungsmittel C) und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe, Härter oder weitere härtbare Harze D) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das selbstemulgierende Epoxidharz A) ein Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 10 000 aufweist, und ein Kondensationsprodukt darstellt aus
  - a) 50 bis 80 Gew.-% einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000
  - b) 35 bis 17 Gew.-% eines aromatischen Polyols und
  - c) 15 bis 3 Gew.-% eines Kondensationsproduktes aus einem aliphatischen Polyol mit einem Molgewicht (*M<sub>w</sub>*) von 200 bis 20 000 und einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000, wobei das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen zu den Epoxidgruppen 1 : 0,85 bis 1 : 1,5 beträgt und das Epoxidäquivalentgewicht dieses Kondensationsproduktes bei mindestens 50 000 liegt.
2. Epoxidharz-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des selbstemulgierenden Epoxidharzes 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, und das Epoxidäquivalentgewicht 450 bis 2500 betragen.
3. Epoxidharz-Dispersion nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Epoxidverbindungen entsprechend A(a) und A(c) um Polyglycidylether und/oder Polyglycidylester auf Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Phenolen und/oder von Novolacken handelt.
4. Epoxidharz-Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mehrwertigen Phenolen um Bisphenol A handelt.
5. Epoxidharz-Dispersion nach Anspruch 3 und/oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen Epoxidäquivalentgewichte von 170 bis 1000 besitzen.
6. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polyol entsprechend A(b) ein mehrwertiges, vorzugsweise zweiwertiges Phenol darstellt.
7. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den aliphatischen Polyolen entsprechend A(c) um Polyalkylenglykole mit Molgewichten (*M<sub>w</sub>*) von 600 bis 12 000 handelt.
8. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an A(c) 4 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das gesamte selbstemulgierende Epoxidharz, beträgt.
9. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an B) 30 bis 55 Gew.-% beträgt.
10. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an C) 2 bis 15 Gew.-% beträgt.
11. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel entsprechend C) Ethylenglykol-Mono- oder Diether, Propylenglykol-Mono- oder Diether, Butylenglykol-Mono- oder Diether von Monoalkoholen mit einem gegebenenfalls verzweigten Alkylrest von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, aliphatische Alkohole mit gegebenenfalls verzweigten Alkylresten von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, araliphatische und cycloaliphatische Alkohole, Aromaten oder Ketone einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.
12. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Härter basische oder saure Härtungsmittel dienen.
13. Epoxidharz-Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Aminhärtern um Polyoxypropylenamine, Polyglycidylether-Aminaddukten oder Polyamidoaminen handelt, wobei diese Aminhärtner im Äquivalentverhältnis Epoxidäquivalent : Aminwasserstoffäquivalent von 1 : (0,75 zu 1,5) verwendet werden.
14. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere härtbare Harze Amin- und/oder Phenolharze eingesetzt werden.
15. Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des selbstemulgierenden Epoxidharzes 0,25 bis 0,8 µm beträgt.
16. Verfahren zur Herstellung der Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das selbstemulgierende Epoxidharz A) durch Kondensation der drei Komponenten A(a), A(b) und A(c) bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines Kondensationskatalysators und gegebenenfalls organischer Lösungsmittel C) hergestellt wird, anschließend gegebenenfalls weitere, organische Lösungsmittel C) zugegeben werden und danach zu der so erhaltenen Lösung bei 30 bis 100°C die entsprechende Menge Wasser sowie gegebenenfalls die Verbindungen entsprechend D) unter kräftigem Rühren zugegeben werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation bei Temperaturen von 120 bis 220°C erfolgt und daß das organische Lösungsmittel C bei Temperaturen von 30 bis 150°C zugegeben wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 und/oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der Verbindungen entsprechend D) erst unmittelbar vor der Anwendung erfolgt.
19. Verwendung der Epoxidharz-Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Anstrichmaterialien, Überzügen, Formmassen und härtbaren Massen.

## Beschreibung

Es ist bekannt, Kunstharze durch Emulsionspolymerisation herzustellen und stabile wäßrige Dispersionen dieser Harze dadurch zu erzeugen, daß man das feste Harz und ein geeignetes Dispergiermittel unter Rühren in Wasser gibt. Bei Kondensaten wie Epoxidharzen, die schwierig durch Emulsionskondensation herstellbar sind, muß man wäßrige Dispersionen jedoch dadurch herstellen, daß man das Festharz in Wasser dispergiert. Solche Dispersionen sind im allgemeinen recht instabil und setzen sich schon innerhalb kurzer Zeit ab. Sie zeigen allgemein auch schlechtere filmbildende Eigenschaften. Diese Nachteile, nämlich niedrige Stabilität der Dispersion und schlechte Filmeigenschaften, werden hauptsächlich durch die hohe Teilchengröße des Harzes verursacht. Bei den auf herkömmliche Weise gebildeten Dispersionen von Festharzen liegt die durchschnittliche Teilchengröße des Harzes in der Größenordnung von 50 µm oder größer.

Die Herstellung von Überzugsmassen auf Basis von Polyepoxid-Dispersionen wird in der US-Patentschrift 37 72 228 offenbart, wonach eine heißhärtende Einkomponenten-Überzugsmasse dadurch erzeugt wird, daß man ein festes, sprödes Polyepoxid, einen festen, spröden Epoxidhärter, z. B. ein Polyanhydrid, sowie gegebenenfalls einen Epoxidhärtungsbeschleuniger in einer Flüssigkeit, welche kein Lösungsmittel für die verschiedenen Komponenten darstellt, mahlt und dispergiert. Aliphatische Kohlenwasserstoffe werden dabei bevorzugt. Man erhält auf diese Weise Epoxidharz-Dispersionen, die jedoch nicht wäßrig sind und die der Verwendung von Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln innewohnende Gefahren mit sich bringen.

Die Herstellung stabiler wäßriger, von organischen Lösungsmitteln freien Dispersionen von Epoxidharzen verhältnismäßig niedrigen Molekulargewichts (200 bis 4000, vorzugsweise 240 bis 1300) mit mittleren Teilchengrößen von weniger als etwa 10 µm unter Anwendung von anionenaktiven, nichtionogenen, vorzugsweise jedoch kationenaktiven Dispergiermitteln ist ebenfalls bekannt (US-Patentschrift 38 79 324). Hierbei wird das Epoxidharz bis zur Schmelze erhitzt, mit Wasser und dem Dispergiermittel vermischt und danach durch eine Kolloidmühle geführt. Nur solche Epoxidharze mit dem angegebenen Molekulargewicht, die unter 100°C, dem Siedepunkt des Wassers, schmelzen, lassen sich nach diesem Verfahren dispergieren. Diese scharfe Beschränkung hat den Nachteil, daß sie zahlreiche nützliche Epoxidharzsysteme hohen Molekulargewichts ausschließt. Abgesehen davon liefert die Dispergierung bei der Siedetemperatur des Wassers noch relativ große Teilchen, die sich schnell absetzen.

Es wurde auch schon die Herstellung von Epoxidfestharzen beschrieben (US-Patentschrift 41 22 067), die auch direkt in Form einer wäßrigen Dispersion erhalten werden können. Dabei werden als Dispergiermittel Blockpolymere aus Ethylenoxid und Polypropylenglykol oder Polymere aus Polyethylenglykolen mit einem Molgewicht von 2000 bis 20 000 und Polyglycidylethern von Polyphenolen mit einem Molgewicht von 300 bis 2000 im Molverhältnis von 2 : 1 bis 6 : 5 eingesetzt. Auch nach diesem Verfahren erhält man nur Dispersionen mit einer Teilchengröße von 1 bis 3 µm.

Nach der EP-Patentschrift 81 163 werden Polyalkylenglykol-Derivate als nichtionische Dispergiermittel für stabile, wäßrige Epoxidharz-Dispersionen eingesetzt, wobei durchschnittliche Teilchengrößen von kleiner als 1 µm möglich sind. Die mit diesen Dispersionen erhältlichen Überzüge befriedigen jedoch in einer Reihe von Eigenschaften noch nicht voll.

Nach der EP-Offenlegungsschrift 00 51 483 werden Epoxidharz-Dispersionen aus selbstemulgierenden Epoxidharzen erhalten, die Polyoxyalkylenglykol-Glycidylether und gegebenenfalls noch ein Monoepoxid als reaktiven Verdünner enthalten. Als maximale Teilchengröße werden ca. 3 µm angegeben. Filme, die aus diesen Dispersionen und Härtungsmitteln hergestellt werden, haben durch den Gehalt an Polyoxyalkylenglykol-Glycidylethern, die sehr reaktionsträge sind, und gegebenenfalls Monoepoxiden, die als Kettenabbrecher wirken, eine relativ weiche Oberfläche.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es daher, wäßrige Epoxidharz-Dispersionen bereitzustellen, die ein hohes Maß an Stabilität bei möglichst geringem Gehalt an organischen Lösungsmitteln besitzen und aus denen Überzüge und härtbare Massen erhältlich sind, die verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine wäßrige Dispersion auf Basis eines selbstemulgierenden Epoxidharzes A), wobei die Dispersion neben Wasser B) gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, organischer Lösungsmittel C) und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe, Härter oder weitere härtbare Harze D) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das selbstemulgierende Epoxidharz A) ein Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 10 000 aufweist und ein Kondensationsprodukt darstellt aus

- a) 50 bis 80 Gew.-% einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000
- b) 35 bis 17 Gew.-% eines aromatischen Polyols und
- c) 15 bis 3 Gew.-% eines Kondensationsproduktes aus einem aliphatischen Polyol mit einem Molgewicht (*Mw*) von 200 bis 20 000 und einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000, wobei das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen zu den Epoxidgruppen 1 : 0,85 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 0,95 bis 1 : 1,20, beträgt und das Epoxidäquivalentgewicht dieses Kondensationsproduktes bei mindestens 50 000, vorzugsweise bei mindestens 100 000, liegt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Epoxidharz-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das selbstemulgierende Epoxidharz A) durch Kondensation der drei Komponenten A(a), A(b) und A(c) bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines Kondensationskatalysators und gegebenenfalls organischer Lösungsmittel C) hergestellt wird, anschließend gegebenenfalls weitere, organische Lösungsmittel C) zugegeben werden und danach zu der so erhaltenen Lösung bei 30 bis 100°C entsprechende Mengen Wasser sowie gegebenenfalls die Verbindungen entsprechend D) unter kräftigem Rühren zugegeben

werden.

Schließlich hat die Erfindung auch noch die Verwendung dieser Epoxidharz-Dispersionen zur Herstellung von Anstrichmaterialien, Überzügen, Formmassen und härtbaren Massen zum Gegenstand.

- Das selbstemulgierende Epoxidharz entsprechend A) der erfindungsgemäßen Dispersion besitzt vorzugsweise Epoxidäquivalentgewichte von 350 bis 2500, insbesondere von 450 bis 1500. Die mittlere Teilchengröße des dispergierten Harzes ist in der Regel nicht höher als 1,0 µm und beträgt vorzugsweise 0,3 bis 0,8 µm. Der Anteil dieses Harzes in der Gesamtdispersion beträgt im allgemeinen etwa 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 25 bis 55 Gew.-%.

- Bei den 1,2-Epoxidverbindungen entsprechend A(a) und A(c), handelt es sich um Polyepoxide mit im Mittel mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Diese Epoxidverbindungen können dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und auch Hydroxylgruppen aufweisen. Sie können weiterhin solche Substituenten enthalten, die unter den Mischungs- oder Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl- oder Arylsubstituenten, Äthergruppierungen und ähnliche.

- Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Epoxidverbindungen um Polyglycidylether auf Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen, Phenolen Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder von Novolacken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren). Die Epoxidäquivalentgewichte dieser Epoxidverbindungen liegen vorzugsweise zwischen 160 und 500, insbesondere zwischen 170 und 250. Als mehrwertige Phenole sind beispielsweise zu nennen: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Isomergemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-äthan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxy-tert-butylphenyl)-2,2-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)-methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon u. a. sowie die Chlorierungs- und Bromierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen. Bisphenol A ist hierbei besonders bevorzugt.

- Auch die Polyglycidyläther von mehrwertigen Alkoholen sind geeignet. Als Beispiele derartiger mehrwertiger Alkohole seien Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Polyoxypropylenglykole ( $n = 1-10$ ), 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin und Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propan genannt.

- Es können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren verwendet werden, die man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxyverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäuren, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dimerisierte Linolensäure, erhält. Beispiele sind Adipinsäurediglycidylester, Phthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

- Eine ausführliche Aufzählung der geeigneten Epoxidverbindungen findet sich in dem Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlin 1958, Kapitel IV und in Lee, Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Chapter 2. Es können auch Mischungen von mehreren Epoxidverbindungen verwendet werden.

- Als aromatische Polyole entsprechend A(b), kommen vorzugsweise die aromatischen OH-gruppenhaltigen Verbindungen in Frage wie vorstehend bei den Komponenten A(a) und A(c) beschrieben, also mehrwertige, vorzugsweise zweiwertige Phenole, deren Chlorierungs-, Bromierungsprodukte und/oder Novolacke. Besonders bevorzugt ist auch hier Bisphenol A.

- Bevorzugte Kondensationsprodukte (Dispergiermittel) A(c) sind solche aus den vorstehend beschriebenen Epoxidverbindungen, insbesondere Polyglycidylethern von Bisphenolen, mit aliphatischen Polyolen, wobei das Epoxidäquivalentgewicht dieser Kondensationsprodukte mindestens 50 000, vorzugsweise mindestens 100 000 beträgt und insbesondere zwischen 100 000 und 400 000, liegt. Bei den aliphatischen Polyolen handelt es sich vorzugsweise um Polyetherpolyole (Polyalkylenglykole) mit Molekulargewichten ( $M_w$ ) von bevorzugt 600 und 12 000, insbesondere 2000 bis 8000 und OH-Zahlen zweckmäßigerweise von 10 bis 200, bevorzugt 20 bis 60. Diese Polyetherpolyole besitzen vorzugsweise nur endständige, primäre OH-Gruppen. Beispielsweise seien hier Blockcopolymere aus Äthylenoxyd und Propylenoxyd sowie Polyäthylen-, Polypropylen-, Polybutylenglykole genannt, wobei auch Gemische der jeweiligen Polyalkylenglykole eingesetzt werden können. Vorzugsweise werden Polyethylenglykole eingesetzt.

- Die Kondensationsprodukte A(c) können z. B. durch Kondensation der genannten Polyetherpolyole mit den Glycidyläthern in Gegenwart spezifischer Katalysatoren bei erhöhter Temperatur, im allgemeinen bei 50 bis 200, vorzugsweise 90 bis 150°C, gewonnen werden. Die beiden Komponenten werden dabei in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von OH-Gruppen zu Epoxidgruppen, vorzugsweise 1 : 0,95 bis 1 : 1,20 beträgt. Geeignete Katalysatoren hierfür sind z. B. Bortrifluorid und seine Komplexe, z. B. mit Wasser, mit Phosphorsäure, Essigsäure (1 : 1 und 1 : 2), Methanol, Diäthylether, Tetrahydrofuran, Phenol, Trikresylphosphat, Ethylenglykolmonoethylether, Polyethylenglykol (MG 200), Dimethylsulfoxyd, Di-n-Butylether, Di-n-Hexylether und Bernsteinsäure; ferner mit Aminen, wie mit Monoethylamin, Benzylamin oder dergleichen. Es eignen sich jedoch auch Lewis-Säuren auf anderer Basis, wie  $\text{SnCl}_4$ . Bevorzugt werden  $\text{BF}_3$ -Diethylether und  $\text{BF}_3$ -Essigsäure eingesetzt. Die Menge an Katalysator beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,15 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch. Zur besseren Dosierung kann der Katalysator in einem Lösungsmittel wie Diethylether, einem Glykol- oder cyclischen Ether, Ketonen oder dergleichen, vorzugsweise Dioxan oder Methylisobutylketon bis zu 0,5 bis 20, vorzugsweise 2,5 bis 12,5 Gew.-% verdünnt werden.

Die Menge an Kondensationsprodukt A(c) im selbstemulgierenden Epoxidharz beträgt im allgemeinen etwa 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das selbstemulgierende Epoxidharz.

Die Menge an Wasser in der erfindungsgemäßen Dispersion liegt zweckmäßigerweise bei etwa 30 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise bei etwa 35 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion.

Als organische Lösungsmittel entsprechend der Komponente C) der erfindungsgemäßen Dispersion kommen insbesondere Ethylenglykol-Mono- bzw. Diether, Propylenglykol-Mono- bzw. Diether, Butylenglykol-Mono- bzw. Diether von Monoalkoholen mit einem gegebenenfalls verzweigten Alkylrest von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, aliphatische Alkohole mit gegebenenfalls verzweigten Alkylresten von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, araliphatische und cycloaliphatische Alkohole wie Benzylalkohol oder Cyclohexanol, Aromaten wie Xylol oder Ketone, wie Methylisobutylketon in Betracht, wobei diese Lösungsmittel einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden können. Der Siedepunkt dieser Lösungsmittel liegt bevorzugt nicht über 210°C. Bevorzugt sind dabei Ethylglykol, Methylglykol, Methoxypropanol, Ethoxypropanol und/oder Benzylalkohol. Die erfindungsgemäße Epoxidharz-Dispersion enthält vorzugsweise etwa 2 bis 15, insbesondere etwa 4 bis 10 Gew.-% dieser organischen Lösungsmittel.

Als übliche Zusatzstoffe im Sinne von D), die eventuell in der erfindungsgemäßen Kombination vorhanden sein können, seien hier beispielsweise die üblichen Lackadditive wie Pigmente, Pigmentpasten, Antioxidantien, Verlauf- bzw. Verdickungsmittel, Entschäumer und/oder Netzmittel, Reaktivverdünner, Füllstoffe, Katalysatoren udgl. genannt. Diese Additive, wie auch die nachfolgend beschriebenen Härter und weiteren härtbaren Harze, können der Dispersion gegebenenfalls erst unmittelbar vor der Verarbeitung zugegeben werden.

Als Härter für die selbstemulgierenden Epoxidharze der Erfindung können die hierfür bekannten Härtungsmittel bzw. härtenden Verbindungen (Epoxidhärter) eingesetzt werden, wie basische Härtungsmittel (Aminhärter), beispielsweise Polyamine, Mannich-Basen, Addukte von Aminen an Polymeren, wie Polyepoxide und Polyamidoamine. Weiterhin können saure Härtungsmittel (Säurehärter) wie Polycarbonsäuren und ihre Anhydride, sowie mehrwertige Phenole Anwendung finden. Auch hydroxyl- und/oder aminogruppenhaltige Kunstharze wie Amin- oder Phenolharze sind für diesen Zweck geeignet.

Beispiele für basische Härtungsmittel, vorzugsweise für die Härtung bei Raumtemperatur oder niedrigeren Temperaturen (Aminkalthärter), die im allgemeinen im Äquivalentverhältnis Epoxidäquivalent : Aminwasserstoffäquivalent von 1 : (0,75 bis 1,5) eingesetzt werden, sind Polyalkylenamine, wie Diethyltriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin u. a., ferner 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, Bis-(3-aminopropyl)-methylamin, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)-ethyldiamin sowie cycloaliphatische Amine wie 1,2- bzw. 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diamino-3,6-diethylcyclohexan, 1,2-Diamino-4-ethylcyclohexan, 1,4-Diamino-3,6-diethylcyclohexan, 1-Cyclohexyl-3,4-diaminocyclohexan, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan, 2,2-Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan. Als araliphatische Amine werden insbesondere solche Amine eingesetzt, bei denen die Aminogruppen an aliphatischen Rest vorhanden sind, z. B. m- und p-Xylyldiamin oder deren Hydrierungsprodukte. Die Amine können allein oder als Gemische verwendet werden.

Geeignete Mannich-Basen werden durch Kondensation von Polyaminen, vorzugsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Isophorondiamin, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, insbesondere m- und p-Xylyldiamin mit Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd und/oder mehrwertigen Phenolen mit mindestens einer aldehydreaktiven Kernstelle, z. B. die verschiedenen Kresole und Xylenole, p-tert.-Butylphenol, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan, vorzugsweise aber Phenol hergestellt.

Als Amin-Epoxid-Addukte kommen beispielsweise Umsetzungsprodukte von Diaminen wie z. B. Ethyldiamin, Propyldiamin, Hexamethyldiamin, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m-Xylyldiamin und/oder Bis(aminomethyl)-cyclohexan mit endständigen Epoxiden, wie z. B. Propylenoxid, Hexenoxid oder mit Glycidylethern wie Phenylglycidylether, Ethylhexylglycidylether, Butylglycidylether oder mit Glycidylestern wie "Cardura E", oder Polyglycidylethern bzw. -estern, wie sie bei A(a) bzw. A(c) beschrieben sind, in Betracht.

Polyamidoamine, die für vorliegende Zwecke verwendet werden können, werden beispielsweise durch Umsetzung von Polyaminen mit Polycarbonsäuren, wie dimerisierten Fettsäuren, erhalten.

Bevorzugt werden als Aminhärter neben den obigen Polyaminen die wasserlöslichen Polyoxypropyldiamine mit Molgewichten von 190 bis 2000 sowie die leicht in Wasser dispergierbaren Härtungsmittel, wie sie in der DE-Auslegeschrift 23 32 177 und der EP-Patentschrift 00 00 605 beschrieben sind, also z. B. modifizierte Amine, Addukte eingesetzt. Zur Vervollständigung der Durchhärtung können die aus diesen Dispersionen erhältlichen Beschichtungen auch 30 bis 120 Minuten auf 50 bis 120°C erhitzt werden.

Als saure Härtungsmittel, die üblicherweise im Äquivalentverhältnis Epoxidäquivalent : Carboxyläquivalent von 1 : (0,75 bis 1,5) verwendet werden, eignen sich wasserlösliche Polycarbonsäuren, z. B. Cyclopentanetracarbonsäure, insbesondere Butantetracarbonsäuren wie Cyclobutanetracarbonsäure, vorzugsweise 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, ferner Aconitsäure, Citronensäure oder Anhydride dieser Säuren mit mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen, wie Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylol-äthan oder -propan, den Alkandiolen und deren Oligomeren, die gegebenenfalls eine oder mehrere Ätherbrücken enthalten wie Äthylenglykol, Propan- und Butandiole, wobei die Ester stets mindestens 3 freie COOH-Gruppen aufweisen. Es ist auch möglich, saure Ester mit 3 oder mehr COOH-Gruppen von Pyromellithsäure, Phthalidsäure, Endomethylen-tetra- oder -hexahydrophthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure bzw. deren Anhydriden, sofern diese existieren, mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. den vorstehend genannten, als Polycarbonsäure-Härter zu verwenden, sofern diese sauren Ester eine ausreichende Wasserlöslichkeit bzw. Wasserverdünnbarkeit besitzen. Hierbei ist zu beachten, daß zweiwertige Carbonsäuren mit mindestens dreiwertigen Alkoholen bzw. zweiwertige Alkohole mit mindestens dreiwertigen Carbonsäuren umgesetzt werden, um eine ausreichende Anzahl von COOH-Gruppen im sauren Ester zu erzielen.

Anstelle oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Härtern können zur Härtung auch Amin- und/oder

Phenolharze Verwendung finden, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt. Gegebenenfalls wird der Dispersion dabei noch zusätzlich Wasser zugesetzt, so daß sich der Gesamtfeststoffgehalt auf 10 bis 80 Gew.-% einstellt. Beispiele für derartige Aminharze sind Aminoaldehydharze, d. h. Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Melamin (Melaminharze), Harnstoff (Harnstoffharze), Acetoguanamin (Acetoguanamin-Harze) oder ähnliche Verbindungen bzw. entsprechende Präkondensate. Bevorzugte Aldehydkondensationsprodukte des Melamins sind vor allem die Melamin-Methylol-Alkyläther, wobei die Alkylreste aus Methyl-, n- oder i-Butylgruppen, bevorzugt Methylgruppen bestehen, wie Hexamethoxymethylmelamin, Ethoxymethoxymethylmelamin, Monomethylolpentamethoxymethylenmelamin, Dimethylol-tetramethoxymethylenmelamin, Trimethyloltrimethoxymethylenmelamin und dergleichen mit weitgehend monomerer Struktur sowie entsprechende Oligomere oder polymere Produkte.

Als Phenolharz-Härter seien Resole, Formaldehyd-Phenolcarbonsäureharze und Phenolharzvorprodukte genannt, wobei die handelsüblichen verätherten, mit Wasser verdünnbaren Phenolharzresole bevorzugt sind. Gegebenenfalls kann man den Phenol- und/oder Aminharz enthaltenden Dispersionen auch saure Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, Cyclohexansulfaminsäure, saures Butylphosphat und Phosphorsäure — gegebenenfalls auch als (Amin)Salze — zusetzen, um die Geschwindigkeit der Härtingsreaktion zu erhöhen, so daß man Filme oder Überzüge erzeugt, die bei niedrigerer Temperatur oder in kürzerer Zeit aushärten. Die Menge dieser sauren Katalysatoren beträgt z. B. bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt.

Zusätzliche härtbare Harze im Sinne der Komponente D) sind beispielsweise in wäßrigen Medien dispergierbare Harze auf Basis von Hydroxylalkylacrylesteren, Hydroxyalkyden, Polyestern, Epoxidharzen und dergleichen. Der Anteil dieser zusätzlichen Harze kann beispielsweise so bemessen werden, daß der Gesamtfeststoffgehalt des Gemisches etwa 10 bis 80, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% beträgt. Durch den Zusatz solcher Harze können die Eigenschaften der aus den Dispersionen hergestellten Produkte in gewünschter Weise beeinflusst werden. So ist es beispielsweise möglich, durch die Gegenwart der Acrylatharze die Vergilbungsbeständigkeit und durch Zusatz von Alkydharzen die Elastizität der daraus hergestellten Überzüge zu verbessern.

Der Gesamtfeststoffgehalt der erfindungsgemäßen Epoxidharz-Dispersion kann zwischen etwa 10 bis 80 Gew.-% liegen und beträgt zweckmäßigerweise 35 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 60 Gew.-%; ihre Viskosität liegt im allgemeinen zwischen 300 und 30 000 mPa · s, vorzugsweise zwischen 1000 und 7000 mPa · s (20°C).

Die erfindungsgemäße Epoxidharz-Dispersion zeichnet sich insbesondere durch ihre gute Lagerstabilität, vor allem bedingt durch die geringe mittlere Teilchengröße des selbstemulgierenden Epoxidharzes, bei gleichzeitig geringem Gehalt an organischen Lösungsmitteln aus. Die mit dieser Dispersion erhältlichen Überzüge besitzen außerdem eine verringerte Wasserempfindlichkeit bei verbesserter Härte.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung dieser Epoxidharz-Dispersionen wird zunächst das selbstemulgierende Epoxidharz A) durch Kondensation der drei Komponenten A(a), A(b) und A(c) bei erhöhten Temperaturen, im allgemeinen 120 bis 220°C, vorzugsweise 150 bis 180°C in Gegenwart eines Kondensationskatalysators hergestellt. Als solche kommen beispielsweise Phosphine, wie Triphenylphosphin, Phosphoniumsalze, wie z. B. Benzyltrimethylphosphoniumchloride, tertiäre Amine, wie z. B. Benzyltrimethylamin, quartäre Ammoniumsalze, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid, Alkalihydroxide, wie NaOH, LiOH, Alkalicarbonat, wie Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Alkalisalze organischer Säuren wie Natriumformiat und Lithiumbenzoat, in Betracht. Bei dieser Kondensation kann auch bereits das organische Lösungsmittel C) ganz oder teilweise zugegen sein.

Anschließend wird diesem Harz bei Temperaturen von 120°C bis 220°C, vorzugsweise 100 bis 160°C, das organische Lösungsmittel — sofern die Kondensation nicht schon in Anwesenheit der Gesamtmenge des organischen Lösungsmittels erfolgt ist — zugegeben und eine Lösung erzeugt. Danach wird bei Temperaturen von 30 bis 100°C, vorzugsweise 55 bis 75°C die entsprechende Menge an Wasser unter kräftigem Rühren zudosiert, wodurch die wäßrige Dispersion entsteht. Diese Dispergierung erfolgt zweckmäßig unter Verwendung eines schnell laufenden Flügelrührers, einer Kolloidmühle, eines Homogenisators oder eines sonstigen Schnellmischers hoher Scherkraft, zum Beispiel eines Dissolvers.

Die Verbindungen entsprechend D (Zusatzstoffe, Härter, weitere härtbare Harze) werden vorzugsweise erst unmittelbar vor der Anwendung der Dispersion zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich in Verbindung mit geeigneten Härtungsmitteln vor allem zur Herstellung von Überzügen und/oder Zwischenbeschichtungen für die verschiedensten Anwendungsgebiete, insbesondere als Schutzüberzüge auf rauen oder porösen Substraten. Weiter eignen sie sich für chemikalien- und witterungsbeständige Beschichtungen und Auskleidungen von Gegenständen.

Aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Dispersionen auch hervorragend für die Einschichtlackierung geeignet. Die haftende Überzugsschicht kann unverändert bleiben, sie kann aber auch als Zwischenschicht, also als Unterlage für weitere Überzüge dienen, die wiederum aus demselben oder einem andern üblichen Beschichtungsmaterial bestehen können.

Wegen ihrer guten Verdünnbarkeit und ihrer anderen günstigen Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen auch zur zusätzlichen Verwendung bei der Elektrotauchlackierung.

Eine weitere Möglichkeit ist ihre Verwendung für wasserverdünnbare Klebstoffe. Auch als Bindemittel für textile, organische und/oder anorganische Materialien sind sie einsetzbar. Sie sind auch zur Verwendung für härtbare Formmassen geeignet. Daneben können sie auch als Zusatz von Kunststoffzementen dienen.

Im Falle des Einsatzes als Beschichtungsmittel (bzw. als überwiegend wäßriger Lack) erfolgt die Ausscheidung auf dem Substrat, wie Metall, Holz, Glas, Beton, Kunststoff, Keramik etc., nach herkömmlichen Methoden, wie Streichen, Spritzen, Tauchen oder Aufwalzen. Die Überzüge werden, sofern keine Härter für die Kalthärtung mitverwendet werden, durch Erhitzen auf 100 bis 250°C für eine zum Aushärten ausreichende Zeit, im allgemeinen etwa fünf Minuten bis etwa eine Stunde, gehärtet.



In den nachstehenden Versuchen und Beispielen bedeutet % jeweils Gewichtsprozent. Die Viskosität wurde stets bei Raumtemperatur mit dem Brookfield-Viskosimeter gemessen.

## Beispiele

### I. Herstellung der Kondensationsprodukte (Dispergiermittel) A(c)

In allen Beispielen 1 bis 9 wurde das Reaktionsgemisch nach Zugabe der  $\text{BF}_3$ -Verbindung auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt und diese Temperatur beibehalten, bis die Reaktion ausgeklungen war, kenntlich an einer Zunahme des Epoxidäquivalentgewichts auf den jeweils angegebenen Wert.

- 1) 150 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht ( $M_w$ ) von 3000 und 18,5 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 0,9 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit Dioxan auf 5 Gew.-% verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 360 000. 15
- 2) 200 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 18,5 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 0,9 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 70 000.
- 3) 200 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 18,5 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 0,9 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit Diäthyläther auf 5 Gew.-% verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 200 000. 20
- 4) 200 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 23,0 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 0,9 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit Dioxan auf 5 Gew.-% verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1,25, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 250 000. 25
- 5) 200 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 13,80 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 0,9 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit Dioxan auf 5 Gew.-% verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 0,75, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 270 000. 30
- 6) 200 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 18,5 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 1,2 g  $\text{BF}_3$ -Essigsäure, mit Äthylenglykolmonoäthyläther auf 5 Gew.-% verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 150 000. 35
- 7) 300 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 6000 und 18,5 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 1,2 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit Dioxan auf 5 Gew.-% verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 170 000. 40
- 8) 200 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 25,0 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 250 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 1,2 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit Dioxan auf 5 Gew.-% verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 180 000.
- 9) 200 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 45,0 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 450 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 2,0 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit Dioxan auf 5 Gew.-% verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1, das Epoxidäquivalentgewicht ca. 230 000. 45
- 10) 300 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 34,4 g eines Polyglycidylethers auf Basis eines Polyoxypropylenglykols ( $n = 4$ ) mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 199 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 0,7 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit Methyl-isobutylketon verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1,15, das Epoxidäquivalentgewicht des Kondensates ca. 150 000. 50
- 11) 300 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 55,2 g eines Polyglycidyläthers auf Basis eines Polyoxypropylenglykols ( $n = 9$ ) mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 320 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 0,7 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit 10 ml Methyl-isobutylketon verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1,15, das Epoxidäquivalentgewicht des Kondensates ca. 130 000. 55
- 12) 300 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000 und 31,9 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 1,0 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit 10 ml Methyl-isobutylketon verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid betrug 1 : 1,15, das Epoxidäquivalentgewicht des Kondensates ca. 150 000. 60
- 13) 150 g technisches Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 4000, 150 g eines Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt von 80 Gew.-% Ethylenoxid und einem mittleren Molgewicht von 8000 und 23,7 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden zusammen auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren mit 0,9 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat, mit 10 ml Methyl-isobutylketon verdünnt, versetzt. Das Äquivalentverhältnis OH/Epoxid 65

betrug 1 : 1,15, das Epoxidäquivalentgewicht des Kondensates ca. 120 000.

## II. Beispiele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion

- 5 1) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalent von 183 mit 98 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.1) in Gegenwart von 750 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalent von 490—500 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlung mit 27 g Benzylalkohol und 60 g Methoxypropanol. Unterhalb einer Temperatur von 100°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute und Senkung der Temperatur auf 70—60°C in einem Zeitraum von 5—30 Min. gleichmäßig 105 g deionisiertes Wasser zugesetzt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 173 g dionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 55,7 Gew.-%, eine Viskosität von 11 700 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,66 µm.
- 10 2) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalent von 183 mit 98 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.2) gelöst in 27 g Benzylalkohol, in Gegenwart von 750 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von 530—550 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlung mit 60 g Methoxypropanol. Unterhalb einer Temperatur von 100°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute und Senkung der Temperatur auf 70—60°C in einem Zeitraum von 5—30 Min. gleichmäßig 105 g deionisiertes Wasser zugesetzt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 180 g dionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 54,5 Gew.-%, eine Viskosität von 6700 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,60 µm.
- 15 3) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 183 mit 120 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.3) gelöst in 27 g Benzylalkohol, in Gegenwart von 700 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von 690—720 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlen mit 60 g Methoxypropanol. Unterhalb einer Temperatur von 100°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute und Senkung der Temperatur auf 70—60°C in einem Zeitraum von 5—30 Min. gleichmäßig 100 g deionisiertes Wasser zugesetzt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 230 g dionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 53,5 Gew.-%, eine Viskosität von 7600 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,76 µm.
- 20 4) Es wurde entsprechend den Angaben von Beispiel II.2) verfahren. Anstelle von Methoxypropanol wurde jedoch Ethoxypropanol eingesetzt. Die erhaltene Dispersion hatte einen Festgehalt von 54,3 Gew.-%, eine Viskosität von 8300 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,75 µm.
- 25 5) Beispiel II.2) wurde wiederholt; anstelle von Methoxypropanol wurde jedoch Ethylglykol eingesetzt. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 54,0 Gew.-%, eine Viskosität von 4500 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,61 µm.
- 30 6) Beispiel II.2) wurde wiederholt; anstelle von Methoxypropanol wurde jedoch Butyldiglykol eingesetzt. Die erhaltene Dispersion hatte einen Festgehalt von 55,0 Gew.-%, eine Viskosität von 12 200 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,72 µm.
- 35 7) Es wurde wie in Beispiel II.2) verfahren; anstelle von 60 g wurden jedoch 45 g Methoxypropanol eingesetzt und mit zusätzlichen 15 g deionisiertem Wasser verdünnt. Die erhaltene Dispersion hatte einen Festgehalt von 53,9 Gew.-%, eine Viskosität von 6500 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,66 µm.
- 40 8) Es wurde wie in Beispiel II.2) verfahren; anstelle des Dispergiermittels I.1) wurde jedoch das Dispergiermittel I.4 eingesetzt. Die erhaltene Dispersion hatte einen Festgehalt von 53,9 Gew.-%, eine Viskosität von 5800 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,63 µm.
- 45 9) Es wurde wie in Beispiel II.2) verfahren; anstelle des Dispergiermittels I.2) wurde jedoch das Dispergiermittel I.7 eingesetzt. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 55,4 Gew.-%, eine Viskosität von 4900 mPas (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,59 µm.
- 50 10) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalent von 183 mit 98 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.12), gelöst in 27 g Benzylalkohol, in Gegenwart von 600 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von 530 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlung mit 60 g Methoxypropanol. Unterhalb einer Temperatur von 70°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute in einem Zeitraum von 5 Min. 85 g deionisiertes Wasser zugesetzt und verrührt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 230 g dionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 52,9 Gew.-%, eine Viskosität von 3900 mPas (Brookfield, Spindel 2 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,50 µm.
- 55 11) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 183 mit 98 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.12) gelöst in 27 g Benzylalkohol, in Gegen-

wart von 600 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 530 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlen mit 30 g Methoxypropanol und 30 g n-Hexylglykol. Unterhalb einer Temperatur von 70°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute in einem Zeitraum von 5 Min. 85 g deionisiertes Wasser zugesetzt und verrührt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 230 g deionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 53,0 Gew.-%, eine Viskosität von 4700 mPa · s (Brookfield, Spindel 2 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,58 µm.

12) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 183 mit 98 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.12) gelöst in 27 g Benzylalkohol, in Gegenwart von 700 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von 530 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlung mit 30 g Methoxypropanol und 30 g Butylglykol. Unterhalb einer Temperatur von 70°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute in einem Zeitraum von 5 Min. 90 g deionisiertes Wasser zugesetzt und verrührt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 220 g deionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 53,0 Gew.-%, eine Viskosität von 3400 mPa · s (Brookfield, Spindel 3 bei 6 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,54 µm.

13) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 183 mit 98 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.10) gelöst in 27 g Benzylalkohol, in Gegenwart von 750 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 535 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlen mit 60 g Methoxypropanol. Unterhalb einer Temperatur von 70°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute in einem Zeitraum von 20 Min. 140 g deionisiertes Wasser zugesetzt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 170 g deionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 53,2 Gew.-%, eine Viskosität von 260 mPa · s (Brookfield, Spindel 3 bei 12 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,80 µm.

14) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 183 mit 98 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.11) gelöst in 27 g Benzylalkohol, in Gegenwart von 750 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 535 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlen mit 60 g Methoxypropanol. Unterhalb einer Temperatur von 70°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute in einem Zeitraum von 25 Min. 165 g deionisiertes Wasser zugesetzt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 155 g deionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 53,2 Gew.-%, eine Viskosität von 670 mPa · s (Brookfield, Spindel 2 bei 30 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,79 µm.

15) In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Thermometer, Flügelrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 325 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 183 mit 98 g Bisphenol A und 27 g des Dispergiermittels I.13) gelöst in 27 g Benzylalkohol, in Gegenwart von 750 mg Triphenylphosphin bei 150 bis 160°C bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 530 umgesetzt. Man verdünnte unter Abkühlen mit 60 g Methoxypropanol. Unterhalb einer Temperatur von 70°C wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 800 Umdrehungen pro Minute in einem Zeitraum von 5 Min. 185 g deionisiertes Wasser zugesetzt und verdünnt, wobei eine wäßrige Dispersion entstand, die anschließend mit 290 g deionisiertem Wasser weiter verdünnt wurde. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 52,5 Gew.-%, eine Viskosität von 760 mPa · s (Brookfield, Spindel 2 bei 12 UpM) sowie eine Teilchengröße von 0,45 µm.

### III. Anwendungstechn. Prüfungen

Eine erfindungsgemäße Dispersion (→ Beispiel II.2) sowie eine Dispersion gemäß Stand der Technik (EP 81 163) wurden einer Reihe von anwendungstechnischen Prüfungen unterworfen. Das Ergebnis zeigen die beiden nachstehenden Tabellen 1 und 2.

Tabelle 1

	Erfindungsgemäß (Beispiel II.2)	Vergleich (Dispersion gemäß EP 81 163, Bsp. 2)
Dispersion	100 Teile	100 Teile
Härtungsmittel gemäß Eur. P. 00 00 605, Bsp. 5c	20 Teile	20 Teile
Staubtrocken (RT)	50 min	110 min
Klebfrei (RT)	105 min	175 min
Pendelhärte (24 h)	69 s	26 s
Pendelhärte (7d)	135 s	80 s
Filmtrübung nach	4 h	3,5 h
Wasserbeständigkeit nach 24 h Lagerung	1	3

## 1. Staubtrocken:

Auf den Film gestreute Glasperlen lassen sich nach der Aushärtung nicht mehr mit einem Pinsel entfernen.

## 2. Klebfrei:

- 5 Die Glasperlen lassen sich nach der Aushärtung mit einem Pinsel entfernen.

## 3. Pendelhärte nach König:

DIN 53 157

## 10 4. Filmtrübung:

Filme werden nach dem Mischen von Dispersion und Härter halbstündlich auf Glasplatten in 200 µm Schichtdicke aufgezogen. Das Auftreten einer Trübung im Film ist das Prüfergebnis sowie das Ende der Verarbeitungszeit.

Wasserbeständigkeit nach 24 h, Lagerung bei Raumtemperatur:

- 15 Auf Glasplatten mit 200 µm Schichtdicke aufgezogene Filme, werden nach 24 h Lagerung in H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur geprüft.

Skala: 0 = sehr gut, 5 = schlecht.

Tabelle 2 (Prüfung der Glanzstabilität)

	Erfindungsgemäß (Beispiel II.12)	Vergleich (Dispersion gemäß EP 81 163, Bsp. 2)
20		
25		
Dispersion	100 Teile	100 Teile
TiO <sub>2</sub>	35,4 Teile	32,6 Teile
Hexamethoxymethylmelamin	0,7 Teile	0,65 Teile
30 H <sub>2</sub> O	33 Teile	25 Teile
Härtungsmittel gemäß Eur. P. 00 00 605, Bsp. 5c	20,6 Teile	19,0 Teile
Glanzstabilität*)		
sofort	99	65
35 30 min.	100	67
1 h	99	67
2 h	94	58
3 h	86	45
4 h	45	33
40 5 h	29	—

\*) gemäß DIN 67 530; 60° ✱

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**